

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.05.006

非贵金属催化电解无害化去除硝酸盐氮的反应机制*

叶舒帆^{1**} 张杨² 宋跃群¹ 林海转¹ 胡筱敏³

(1. 温州市环境保护设计科学研究院, 温州, 325027; 2. 温州医学院信息与工程学院, 温州, 325035;
3. 东北大学, 沈阳, 110004)

摘要 以Ti/Co-Fe-Cu为阴极, Ti/IrO₂-RuO₂为阳极组成无隔膜电解体系, 对非贵金属催化电解无害化去除NO₃⁻-N的反应机制进行了实验研究和理论分析. 结果表明, NO₃⁻-N阴极催化还原过程中, 反应物、产物需要通过对流、扩散作用, 克服电场力, 迁移至目标位置; 在非贵金属的催化作用下, NO₃⁻-N受还原剂攻击, 逐步还原为NH₄⁺-N; 还原中间产物NO-N和NH-N直接生成N₂-N的过程受抑制, 产物NH₄⁺-N难以被再度直接氧化. 添加Cl⁻作为支持电解质, 实验电解体系发生阳极析氯、Cl₂水解、NH₄⁺-N氯氧化等过程, 可将NH₄⁺-N氧化为N₂-N, 且出水中NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、氯胺类浓度很低. NO₃⁻-N无害化去除的反应机制是NO₃⁻-N在催化作用下, 经传质、吸脱附、电子交换过程, 还原为NH₄⁺-N, NH₄⁺-N经由Cl⁻→Cl₂→HOCl→Cl⁻电解氯氧化循环, 最终生成N₂-N.

关键词 硝酸盐氮, 非贵金属, 催化电解, 机制.

水中NO₃⁻-N对人体健康存在很大的威胁^[1-2], 其处理技术大致可分为生物法、物化法和催化还原法^[3]. 催化还原法可以将NO₃⁻-N完全转化为N₂, 且反应速度快、适应性强, 被认为是去除NO₃⁻-N最有前景的方法之一. Vorlop K D^[4]最早提出以H₂为还原剂, Pd-Cu催化还原NO₃⁻-N技术. 之后研究^[5-14]主要从催化剂制备方案优化、反应条件影响规律和催化还原机理3个方面进行了NO₃⁻-N催化还原技术的深入研究. 由于Pd-Me双金属催化还原NO₃⁻-N需严格控制反应条件, 且涉及贵金属使用, 其应用受限.

基于本研究组的系列研究^[15-18], 提出了在电解体系中, 利用非贵金属表面修饰阴极将水中NO₃⁻-N催化还原为NH₄⁺-N, 以Cl⁻为支持电解质, 同步将NH₄⁺-N氧化为N₂-N脱除的新工艺. 本文以研究获得的高效NO₃⁻-N催化还原阴极(Ti/Co-Fe-Cu复合涂层电极)和Ti/IrO₂-RuO₂阳极组成无隔膜电解体系, 对NO₃⁻-N催化电解无害化去除的反应机制进行研究, 旨在建立工艺理论体系.

1 材料和方法

1.1 实验装置与试剂

实验装置如图1所示. 电源为WYJ-2A30V直流稳压恒流型、磁力搅拌器为HJ-3型(控温)、毫伏表为SX48DP4型、毫安表为SX48型、电导率仪为HQ14d型、pH计为MP511型.

主要试剂包括: 硝酸钠、亚硝酸盐钠、氨水、氯化铵、盐酸、氢氧化钠、硝酸铜、硝酸铁、硝酸钴和氯化钠, 均为国药集团化学试剂有限公司生产, 纯度为化学纯.

1.2 电极制备

基体处理: 取长为6 cm, 宽为4 cm, 厚为2.5 mm的钛板(牌号TA1), 打磨光滑, 依次用稀氢氧化钠和稀盐酸浸泡; 在10%盐酸溶液中煮沸2 h, 蚀刻成凹凸均匀的表面; 清洗, 晾干, 备用.

阴极制备: 取硝酸钴4.69 g, 硝酸铁0.81 g, 硝酸铜0.48 g(物质的量之比Co:Fe:Cu=8:1:1), 溶于10 mL去离子水中配制阴极涂层前驱物溶液; 用软毛刷将前驱物均匀涂刷到Ti基上, 105 °C烘干后

2012年8月27日收稿.

* 浙江省省级环境保护专项资金项目(温财行[2012]827-5); 温州医学院人才启动项目(QTJ11008)资助.

** 通讯联系人, Tel:15258060984; E-mail: neuyeshufan@163.com

500 °C 焙烧 10 min, 反复操作 4 次后 500 °C 焙烧 60 min; 清洗阴极, 和阳极组成电解体系, 以模拟废水为电解质, 在电流密度 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 极板距离 6 mm, 搅拌强度 $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应初始温度 25 °C 条件下电解 10 min, 将阴极涂层上的金属元素还原活化。

阳极制备: 委托中国科学院金属研究所制作 DSA 阳极 ($\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$), 尺寸和阴极相同。

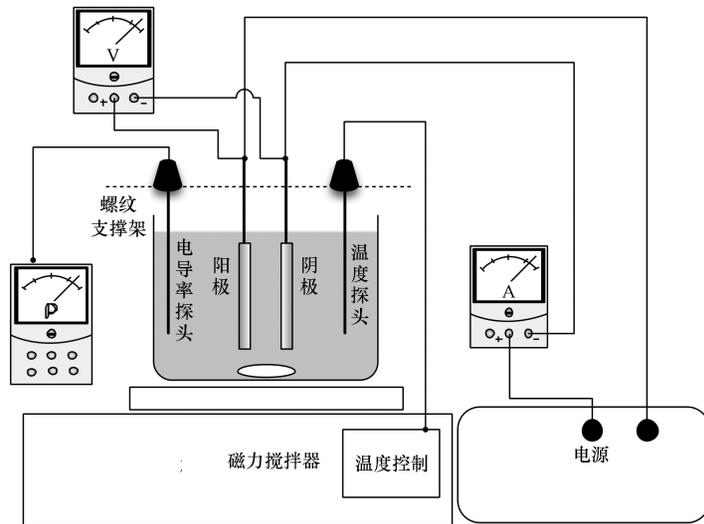


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematics of experimental system

1.3 监测分析方法

氨氮: 纳氏试剂分光光度法 (GB7479-87); 硝态氮: 紫外分光光度法 (HJ/T346—2007); 亚硝态氮: N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法 (GB7493—87); 总氮: 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 (GB11894—89)。

2 结果与讨论

2.1 NO_3^- -N 阴极催化还原的传质机制

取 200 mL 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NO_3^- -N 模拟废水 (NaNO_3 配制, 下同), 在电流密度 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、体系温度 30 °C、电解时间 60 min 条件下, 调整极板距离和搅拌强度, 考察传质对 NO_3^- -N 阴极催化还原反应效率的影响。考察极板距离的影响时选择搅拌强度 $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、考察搅拌强度的影响时选择极板距离为 6 mm, 实验结果如图 2 所示。

较小的极板距离和搅拌强度均不利于 NO_3^- -N 催化还原。缩小极板距离会导致其间流体的粘滞作用增强, 层流层厚度增加; 降低搅拌强度会导致体系湍流度下降, 对流传质动力下降。可见具备较大的对流传质动力和较小的层流层厚度是 NO_3^- -N 催化还原高效进行的必要条件。

异相催化过程一般需要经历“反应物向催化表面传质、反应物吸附、反应、产物脱附、产物向溶液内部传质”5 个步骤。由此认为 NO_3^- -N 阴极催化还原的传质机制如图 3 所示。

参与催化还原的反应物 NO_3^- -N 及主要中间产物 NO_2^- -N 均为负离子, 主要产物 NH_4^+ -N 为正离子。在对流、扩散传质动力作用下, 负离子反应物克服电场斥力迁移至层流层界面, 并获得一定初速度; 在初速度和层流层内扩散动力作用下, 达到阴极界面, 完成吸附、反应和脱附, 生成正离子产物; 正离子产物在层流层内扩散动力和阴极产气的扰动下, 迁移至紊流层界面; 在对流、扩散传质动力作用下, 克服电场引力迁移至溶液内部。

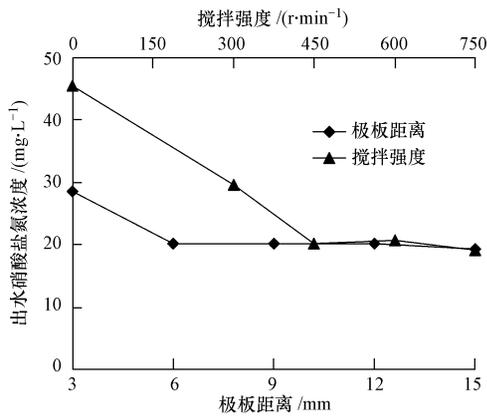


图2 极板距离和搅拌强度对 NO₃⁻-N 阴极催化还原的影响

Fig. 2 Effect of plate distance & stirring intensity on NO₃⁻-N cathode catalytic reduction

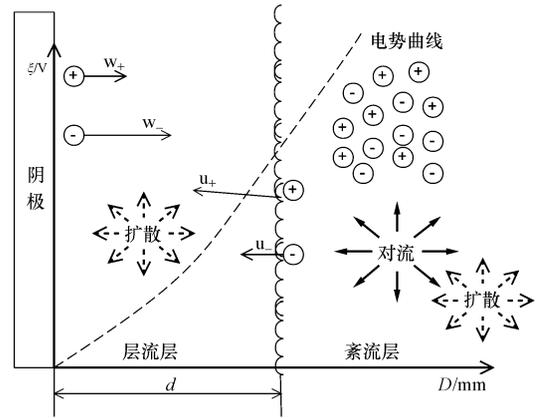


图3 NO₃⁻-N 阴极催化还原的传质机制示意图

Fig. 3 Mass transfer mechanism of NO₃⁻-N cathode catalytic reduction

2.2 NO₃⁻-N 阴极催化还原的反应机制

以催化阴极、Ti 金属阴极(已证明几乎无 NO₃⁻-N 催化还原效果)和 Ti/IrO₂-RuO₂ 阳极分别组成无隔膜电解体系,取 200 mL 浓度均为 50 mg·L⁻¹ 的 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N(NaNO₂ 配制)、NH₄⁺-N(氨水调制,无氯)模拟废水,分别在 2 个电解体系中进行 3 次平行实验.电解条件:电流密度为 10 mA·cm⁻²、极板距离为 6 mm、搅拌强度为 450 r·min⁻¹、体系温度为 30 ℃、电解时间为 60 min.实验结果如表 1 所示.

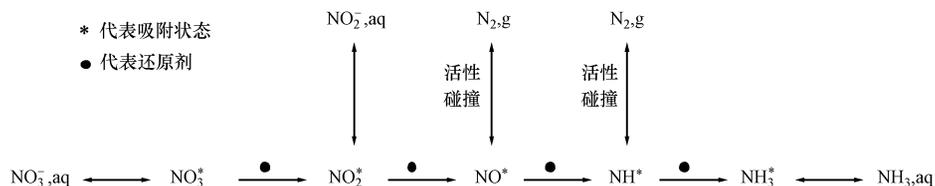
表 1 实验出水各项 N 素化合物浓度

Table 1 N-compound concentration of experimental effluent

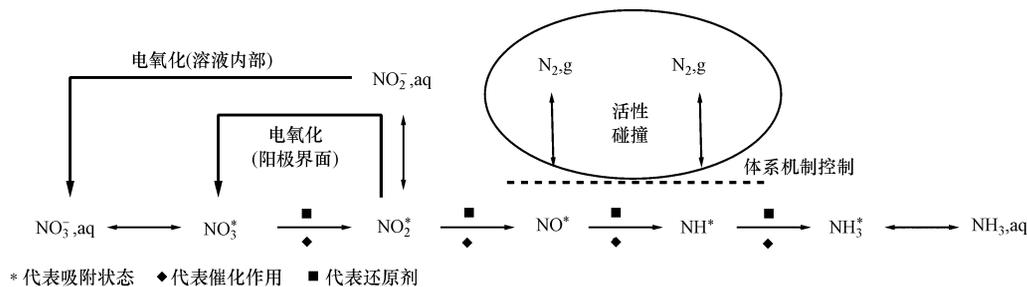
应用阴极	模拟水样	出水平均浓度/(mg·L ⁻¹)			备注
		NO ₃ ⁻ -N	NO ₂ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	
催化阴极	NO ₃ ⁻ -N	18.9	0.1	29.0	无碱性气体逸出
	NO ₂ ⁻ -N	19.1	1.2	28.4	无碱性气体逸出
	NH ₄ ⁺ -N	0.2	0	44.8	有碱性气体逸出
Ti 金属阴极	NO ₃ ⁻ -N	47.2	0.8	1.6	无碱性气体逸出
	NO ₂ ⁻ -N	46.4	1.8	1.3	无碱性气体逸出
	NH ₄ ⁺ -N	0.3	0	44.6	有碱性气体逸出

表 1 数据表明,催化阴极电解体系可以将 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 还原为 NH₄⁺-N,也可以将 NO₂⁻-N 氧化为 NO₃⁻-N,以 NO₂⁻-N 为起始反应物不能明显促进催化还原效率;Ti 金属阴极电解体系对 NO₂⁻-N 主要表现为氧化作用,几乎不能实现 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 向 NH₄⁺-N 的有效还原;两组电解体系均不能实现 TN 的有效去除和 NH₄⁺-N 的直接氧化.由此认为,NO₃⁻-N 的还原关键是依靠复合涂层的表面催化作用,NO₃⁻-N → NO₂⁻-N 不是 NO₃⁻-N 催化还原的控制步骤;电解体系基本不能实现 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 向 N₂-N 直接转化的功能;电解体系对 NH₄⁺-N 的直接氧化特征与大多数研究成果相似^[19-21].

研究认为 NO₃⁻-N 催化还原的基本步骤如下^[22], NO₂⁻-N 是 NO₃⁻-N 化学还原的第一步产物^[23], NO-N 是 NO₃⁻-N 催化还原选择性生成 N₂-N 的关键中间产物^[24].



结合本实验结果,认为在催化阴极电解体系中, NO_3^- -N 的催化还原反应机制如下。



其中, NO_3^- -N 在阴极涂层的催化作用下,受电解体系还原剂攻击,逐步还原为 NH_4^+ -N; 第一步中间产物 NO_2^- -N 可被电解体系氧化,或进一步催化还原反应;受体系机制控制, NO -N 或 NH -N 活性碰撞直接生成 N_2 -N 的过程受抑制; NO_3^- -N 还原生成的 NH_4^+ -N 处于一定的稳定状态,难以被直接氧化。

2.3 NH_4^+ -N 电解氯氧化的反应机制

取 200 mL 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4^+ -N 模拟废水 (NH_4Cl 配制), 添加不同量 NaCl , 在电流密度 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、极板距离 6 mm、搅拌强度 $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、电解时间 60 min 条件下考察 NH_4^+ -N 的电解氯氧化反应特征, 实验结果如图 4 和图 5 所示。

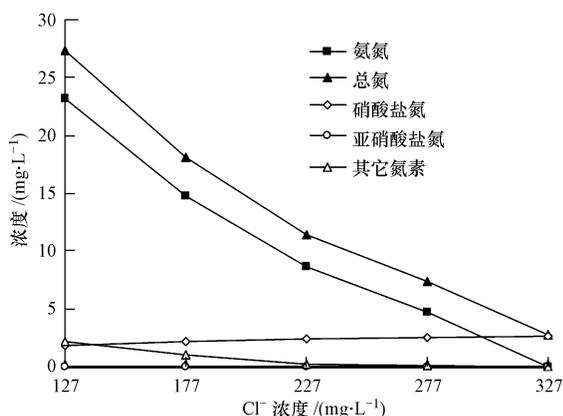


图 4 电解氯氧化实验出水各项 N 素化合物浓度

Fig. 4 N-compound concentration of electrolysis chlorine oxidation experiments effluent

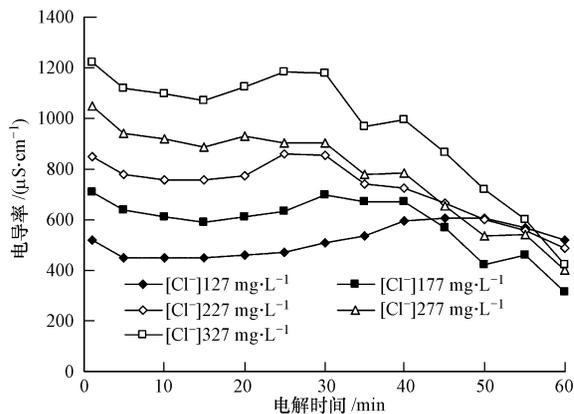


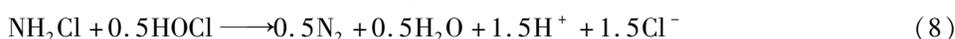
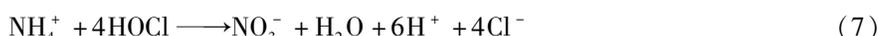
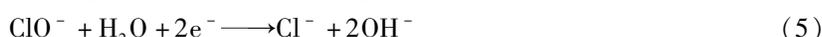
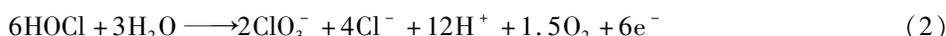
图 5 电解氯氧化实验过程中电导率的变化

Fig. 5 Electrical conductivity trend during electrolysis chlorine oxidation experiments course

由图 4 可见,只要 Cl^- 浓度达到一定量,催化电解体系可有效去除 NH_4^+ -N. 电解过程中反应体系 pH 从中性向酸性变化,至电解 60 min, pH 值均可降至 2—4, 可认为体系内基本不会产生 $\text{NH}_3(\text{g})$ -N 向外逸散。

模拟废水的成分简单,主要离子为 Na^+ 、 NH_4^+ 、 H^+ 、 Cl^- 和 OH^- , DSA 阳极不参与电解体系的物质交换. 分析电解体系内发生的各类主要化学反应,将其归纳为 4 类:溶液离子量增加型反应、溶液离子量减少型反应、溶液离子量平衡型反应和溶液离子量不变型反应。

(1) 溶液离子量增加型反应



(2) 溶液离子量减少型反应



(3) 溶液离子量平衡型反应



(4) 溶液离子量不变型反应

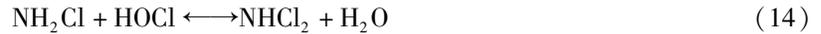
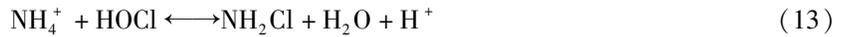


图 5 数据显示, 各组实验过程中电导率变化呈相似规律. 反应初期 10 min, 电导率下降, 10—30 min 间, 电导率上升, 反应后期 30 min, 电导率下降且幅度非常明显. 分析认为, 反应(10—12)是溶液中存在的离子平衡反应, 对体系内其它相关反应的离子量变化存在缓冲作用. 在电解体系中, 首先主要发生反应(9), 导致溶液离子量降低, 电导率下降; 之后, 体系中 Cl_2 浓度增加到一定程度, Cl_2 水解、 NH_4^+ -N 氯氧化等系列反应(1—8)速率升高, 使得溶液离子量增加、电导率上升; 反应后期, 电解体系内溶液离子量增加型反应的速率随着反应物浓度降低而降低, 而反应(9)产生的 Cl_2 通过物理作用逸散到气相中, 导致了溶液离子量大幅度不可逆的降低、电导率下降. 实验出水中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、其它氮素(氯胺类)浓度均较低, 说明 NH_4^+ -N 电解氯氧化过程中, (7)、(14—15)不是主要反应, 或反应产物能快速参与其它反应而被去除. 宏观上, NH_4^+ -N 经反应(13)后主要发生反应(8).

2.4 NO_3^- -N 无害化去除的反应机制

取 200 mL 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NO_3^- -N 模拟废水, 添加 NaCl 使废水 Cl^- 浓度达到 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在电流密度 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、极板距离 6 mm、搅拌强度 $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、体系温度 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、电解时间 60 min 条件下考察 NO_3^- -N 无害化去除的反应特征, 同步进行不加氯对照实验, 实验结果如图 6 和图 7 所示.

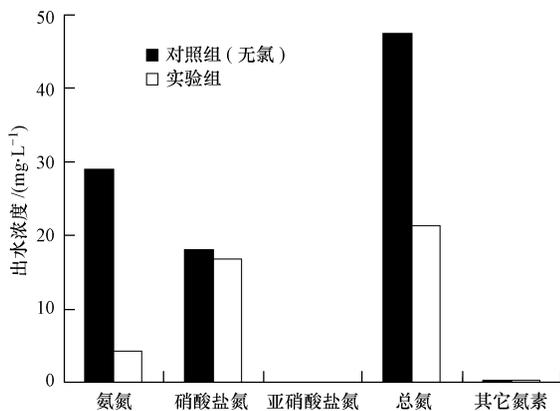


图 6 NO_3^- -N 无害化去除实验出水各项 N 素化合物浓度

Fig. 6 N-compound concentration of NO_3^- -N harmless removal experiments effluent

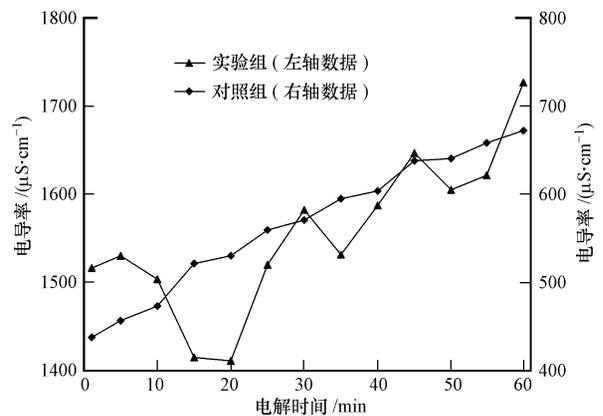


图 7 NO_3^- -N 无害化去除实验过程中电导率的变化

Fig. 7 Electrical conductivity trend during NO_3^- -N harmless removal experiments course

实验过程中, 实验组和对照组均由中性向碱性变化, 实验组逸出气体为中性、对照组逸出气体为碱性. 由此认为, 实验组中发生反应(9)后, Cl_2 可被碱性溶液快速吸收, 不会逸散到空气中; 对照组逸出气体为 $\text{NH}_3(\text{g})$ -N; 实验组逸出的气体为 N_2 -N. 由图 6 可见, 在含氯催化电解体系中, NO_3^- -N 可经一系列内部反应机制, 达到无害化去除的目的.

通过 2.2 节研究, 电解体系中, NO_3^- -N 阴极催化还原的主要反应方程式如下(不包括活性位反应, 只列宏观反应):



NO_3^- -N 的阴极催化还原反应具有两个特点:第一,反应可增加电解体系内的离子量;第二,反应使电解体系 pH 值升高.在电解体系内,阴阳极的电子得失始终处于平衡状态,因此模拟废水电解的总反应表达式不包括自由电子.删去阴阳两极半反应的重叠反应物和产物,对照组内发生主要反应的总反应方程式如下:



结合 NH_4^+ -N 电解氯化反应机制认为,在实验组中,由于 Cl_2 不会逸散到空气中,实质上 Cl^- 是以 $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HOCl} \rightarrow \text{Cl}^-$ 循环的形式作为 NH_4^+ -N 氧化的电子传递媒介,并不参与最终产物的生成.因此,在电解体系含 Cl^- 的情况下,以目标产物 N_2 -N 为最终产物的总反应方程式如下:

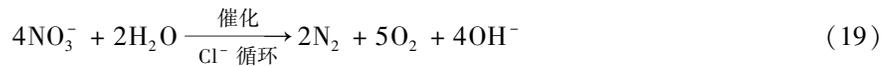


图 7 可佐证 NO_3^- -N 无害化去除反应机制.对照组中,主要发生反应(3—4)、(10)、(12)、(16—17),总体上可使溶液离子量持续增加,因此表现为电导率稳步上升.实验组中,由于 Cl_2 的逸散得到有效的控制,在反应过程中, NO_3^- -N 催化还原、阳极析氯、 Cl_2 水解、 NH_4^+ -N 氯化等多种反应交织进行,使得电导率呈波浪形上升趋势.

3 结论

(1) NO_3^- -N 阴极催化还原的传质机制是在对流、扩散动力的作用下,反应物、产物克服电场力的抑制,迁移至完成多步骤异相催化反应的目标位置.

(2) NO_3^- -N 阴极催化还原的反应机制是 NO_3^- -N 在非贵金属催化作用下,受电解体系还原剂攻击,逐步还原为 NH_4^+ -N;受体机制控制,中间产物 NO -N 或 NH -N 活性碰撞直接生成 N_2 -N 的过程受抑制; NO_3^- -N 还原生成的 NH_4^+ -N 处于一定稳定状态,难以被直接氧化.

(3) NH_4^+ -N 电解氯氧化的反应机制是首先发生阳极析氯反应;之后发生 Cl_2 水解、 NH_4^+ -N 氯化等系列反应,生成 N_2 -N.

(4) NO_3^- -N 无害化去除的反应机制是 NO_3^- -N 在催化作用下,经复杂的传质、吸脱附、电子交换过程,还原为 NH_4^+ -N, NH_4^+ -N 经由 $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HOCl} \rightarrow \text{Cl}^-$ 电解氯化循环,最终生成 N_2 -N.

参 考 文 献

- [1] 杨琰,蔡鹤生,刘存富,等. NO_3^- 中 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素新技术在岩溶地区地下水氮污染研究中的应用——以河南林州食管癌高发区研究为例[J]. 中国岩溶, 2004, 23(3): 206-212
- [2] Sandor J, Kiss I, Farkas O, et al. Association between gastric cancer mortality and nitrate content of drinking water: Ecological study on small area inequalities[J]. European Journal of Epidemiology, 2001, 17: 443-447
- [3] Barada P D, Sanjeev C. Electrochemical denitrification of simulated ground water[J]. Water Res, 2005, 39: 4065-4072
- [4] Vorlop K D, Tacke T. Erste schritte auf dem weg zur edelmetall katalysierten nitrund nitritent fernung aus trinkwasser[J]. Chem Ing Tech, 1989, 61: 836-845
- [5] 高建峰,徐春燕,王久芬,等. 无机膜复合催化反应器去除水中硝酸盐氮[J]. 环境化学, 2008, 27(5): 596-599
- [6] Gauthard F, Epron F, Barbier J. Palladium and platinum-based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water: Effect of copper, silver, or gold addition[J]. J Catal, 2003, 220(1): 182-191
- [7] 周丽,邓慧萍,桑松表. 多孔钛板负载 Pd-Cu 催化还原水中硝酸盐氮的研究[J]. 环境化学, 2008, 27(2): 172-176
- [8] 周丽,邓慧萍,刘振中,等. 多孔钛板负载 Pd-Sn 电催化去除硝酸盐氮的研究[J]. 供水技术, 2007, 1(5): 32-36
- [9] Jacinto S, Hannelore V. Catalytic hydrogenation of nitrates in water over a bimetallic catalyst [J]. Appl Catal B: Environ, 2005, 57(4): 247-256
- [10] Wang Y, Qu J H, Liu H J. Effect of liquid property on adsorption and catalytic reduction of nitrate over hydrotalcite-supported Pd-Cu catalyst [J]. J Mol Catal A: Chem, 2007, 272(1/2): 31-37

- [11] Barrabes N, Just J, Dafinov A, et al. Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor the effect of copper nanoparticles[J]. Appl Catal B: Environ, 2006, 62(1/2): 77-85
- [12] Garron A, Epron F. Use of formic as reducing agent for application in catalytic reduction of nitrate in water [J]. Water Res, 2005, 39(13): 3073-3081
- [13] Chaplin B, Roundy E, Guy K, et al. Effects of natural water ions and humic acid on catalytic nitrate reduction kinetics using an alumina supported Pd-Cu catalyst[J]. Environ Sci Tech, 2006, 40(9): 3075-3081
- [14] 张燕, 陈英旭, 刘宏远. Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 催化还原硝酸盐的研究[J]. 催化学报, 2003, 24(4): 270-274
- [15] 叶舒帆, 胡筱敏, 张杨, 等. 一种新型电化学法处理硝态氮废水的初步研究[J]. 环境科学, 2010, 30(8): 1827-1833
- [16] 叶舒帆, 胡筱敏, 董俊, 等. 钛基修饰电极催化电解去除水中硝酸盐氮的研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(1): 44-49
- [17] 胡筱敏, 叶舒帆, 和英滇, 等. 电解催化还原-氯氧化无害化去除水中硝酸盐氮[J]. 环境科学研究, 2011, 24(5): 533-539
- [18] 叶舒帆, 胡筱敏, 和英滇, 等. 非贵金属催化还原水中的硝酸盐氮[J]. 环境化学, 2011, 30(10): 1711-1717
- [19] Lidia S, Santosh N K, Rao N N, et al. Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater [J]. Water Res, 2005, 39: 1601-1613
- [20] 褚衍洋, 杨波, 李玲玲, 等. 氨氮在两种电解质体系下的电化学氧化[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(1): 71-75
- [21] 陈金鑫. 氨氮的电氧化技术及其应用研究[D]. 北京: 清华大学, 2008: 33
- [22] Prusse U, Hahnlein M, Daum J, et al. Improving the catalytic nitrate reduction[J]. Catal Today, 2000, 55(1/2): 79-90
- [23] 高建峰. 水中硝酸盐氮复合催化还原无害化的原理和技术研究[D]. 天津: 南开大学, 2004: 33
- [24] Warna J, Turunen I, Salmi T, et al. Kinetics of nitrate reduction in monolith reactor [J]. Chem Eng Sci, 1994, 49(28B): 5763-5773

Study on reaction mechanism of NO_3^- -N harmless removal by non-precious metals catalytic electrolysis

YE Shufan^{1*} ZHANG Yang² SONG Yuequn¹ LIN Haizhuan¹ HU Xiaomin³

(1. Wenzhou Environmental Protection Design & Research Institute, Wenzhou, 325027, China;

2. College of Information & Engineering, Wenzhou Medical College, Wenzhou, 325035, China;

3. Northeastern University, Shenyang, 110004, China)

ABSTRACT

In this study, experimental research and theoretical analysis on reaction mechanism of NO_3^- -N harmless removal catalyzed by non-precious metal in the no-diaphragm electrolysis system which constituted of Ti/Co-Fe-Cu cathode & Ti/IrO₂-RuO₂ anode have been carried out. The results showed that reactants and products overcame electric field force and moved to target position through convection and diffusion effect in the process of cathode catalytic reduction. When catalyzed by non-precious metal, NO_3^- -N was attacked by the reductant and then reduced to NH_4^+ -N gradually; The direct generation of N_2 -N from intermediate products NO-N and NH-N was suppressed, and NH_4^+ -N was difficult to be directly oxidized. Cl^- was added as supporting electrolyte, and NH_4^+ -N was oxidized to N_2 -N in experimental electrolysis system through chlorine evolution on anode, Cl_2 hydrolysis and NH_4^+ -N chlorine-oxidation, etc. Besides, the concentrations of NO_3^- -N, NO_2^- -N and chloramines in experimental effluent were pretty low. It's speculated that the reaction mechanism of NO_3^- -N harmless removal in this study is as following: NO_3^- -N was catalytic reduced to NH_4^+ -N through mass transfer, adsorption, desorption and electronic exchange, and then NH_4^+ -N was oxidized to N_2 -N by the electrolysis chlorine oxidation circulation of $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HOCl} \rightarrow \text{Cl}^-$.

Keywords: nitrate-N, non-precious metal, catalytic electrolysis, mechanism.